

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **10-165817**(43)Date of publication of application : **23.06.1998**

(51)Int.Cl.

B01J 23/58**B01D 53/86****B01D 53/94**(21)Application number : **08-329698**(71)Applicant : **TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC
TOYOTA MOTOR CORP**(22)Date of filing : **10.12.1996**(72)Inventor : **SAIKI MOTOHISA
TAKAHASHI NAOKI
MATSUOKA YORIKO
SUZUKI HIROMASA
MURAMOTO RIEMI****(54) CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability against high temp. by using a NOx occlusion material containing at least an alkali metal and using a material with low thermal expansion which substantially contains no silicon element (Si) for a carrier base body.

SOLUTION: This catalyst for cleaning of exhaust gas is used to clean exhaust gas, for example, formed lean-burn engine. The carrier base body consists of α -alumina or zirconia which does not substantially contain silicon element (Si). The shape of the carrier body is not specified and may be formed into a honeycomb or pellets. the NOx occlusion material contains at least an alkali metal. As for the alkali metal, lithium, sodium and potassium can be used, and especially, potassium and cesium having high NOx occlusion performance are preferable. As for the catalyst noble metals, Pt and Rh can be used. As for the reducing agent, hydrocarbon(HC) are used. Thereby, the reaction of alkali metals with the carrier base body can be prevented at high temp., production of thermal stress can be suppressed, and durability of the NOx cleaning performance can be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-165817

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01D 53/86
B01D 53/94

(21)Application number : 08-329698

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 10.12.1996

(72)Inventor : SAKI MOTOHISA
TAKAHASHI NAOKI
MATSUOKA YORIKO
SUZUKI HIROMASA
MURAMOTO RIEMI

(54) CATALYST FOR CLEANING OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability against high temp. by using a NOx occlusion material containing at least an alkali metal and using a material with low thermal expansion which substantially contains no silicon element (Si) for a carrier base body.

SOLUTION: This catalyst for cleaning of exhaust gas is used to clean exhaust gas, for example, formed lean-burn engine. The carrier base body consists of γ -alumina or zirconia which does not substantially contain silicon element (Si). The shape of the carrier body is not specified and may be formed into a honeycomb or pellets. the NOx occlusion material contains at least an alkali metal. As for the alkali metal, lithium, sodium and potassium can be used, and especially, potassium and cesium having high NOx occlusion performance are preferable. As for the catalyst noble metals, Pt and Rh can be used. As for the reducing agent, hydrocarbon(HC) are used. Thereby, the reaction of alkali metals with the carrier base body can be prevented at high temp., production of thermal stress can be suppressed, and durability of the NOx cleaning performance can be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-165817

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
B 0 1 J 23/58	Z A B	B 0 1 J 23/58 Z A B
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 D 53/86 Z A B
53/94		1 0 2 A
		1 0 2 H

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-329698

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 12 月 10 日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 斎木 基久

愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 NO_x 吸蔵材として少なくともアルカリ金属を用いた吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒において、耐久性を向上させる。

【解決手段】 NO_x 吸蔵材には少なくともアルカリ金属を含み、担体基材は実質的に珪素元素 (S i) を含まない低熱膨張材料とした。高温時にアルカリ金属が担体基材と反応するのが防止され、NO_x 浄化性能の耐久性が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基材と、該担体基材に形成されたコート層と、該コート層に担持された触媒貴金属及びNO_x吸蔵材とよりなり、リーン雰囲気中でNO_xを吸蔵し、吸蔵されたNO_xをストイキ〜リッチ雰囲気で放出して還元剤により還元する排ガス浄化用触媒であって、前記NO_x吸蔵材には少なくともアルカリ金属を含み、前記担体基材は実質的に珪素元素(Si)を含まない低熱膨張材料であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、詳しくはリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンからの排ガスを浄化するに最適な排ガス浄化用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性担体基材にγ-アルミナからなるコート層を形成し、そのコート層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】 一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO₂)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用量が低減され、その結果燃焼排ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0004】 これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(ストイキ)において排ガス中のCO、HC、NO_xを同時に酸化・還元し、浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下におけるNO_xの還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても効率よくNO_xを浄化しうる触媒及び浄化システムの開発が望まれている。

【0005】 そこでリーンバーンにおいて、常時は酸素過剰のリーン条件で燃焼させ、一時的にストイキ〜リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として、NO_xを還元浄化するシステムが開発された。そしてこのシステムに最適な、リーン雰囲気中でNO_xを吸蔵し、ストイキ〜リッチ雰囲気中で吸蔵されたNO_xを放出するNO_x吸蔵材を用いた吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0006】 例えば特開平6-31139号公報には、コーディエライトなどの耐熱性セラミックスからなるモノリス担体基材にアルミナからなる担持層を形成し、そ

れにアルカリ金属とPtを担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。この排ガス浄化用触媒によれば、リーン側ではNO_xが高いNO_x吸蔵能を示すアルカリ金属(NO_x吸蔵材)に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側で放出されてHCやCOなどの還元性成分と反応し還元される。したがってこのような吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒を用いれば、リーンバーンエンジンからの排ガスであってもNO_xを効率よく還元除去することが可能となる。

10 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、排ガス規制の強化及びエンジンの高性能化などにより、排ガス浄化用触媒への入りガスの平均温度及び最高温度は近年ますます上昇する傾向にあり、排ガス浄化用触媒にはさらなる耐熱性の向上が望まれている。また入りガス温度の上昇に伴い、高温域におけるNO_x浄化性能の向上も望まれている。

【0008】 特に欧州などでは自動車の速度が大きいために排ガス温度も高温となり、主としてバリウムをNO_x吸蔵材としている排ガス浄化用触媒ではNO_x浄化性能が不十分である。そのため、バリウムより塩基性の強いセシウムやカリウムなどのアルカリ金属をNO_x吸蔵材として用い、それによって高温におけるNO_x吸蔵能を向上させることが検討されている。

【0009】 ところがコーディエライトを担体基材とし、かつアルカリ金属をNO_x吸蔵材として用いた排ガス浄化用触媒では、耐久試験後のNO_x浄化率の低下が著しく、高温耐久性が低いという不具合があることが明らかとなった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、NO_x吸蔵材として少なくともアルカリ金属を用いた吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒において、耐久性を向上させることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する請求項1記載の発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材と、該担体基材に形成されたコート層と、該コート層に担持された触媒貴金属及びNO_x吸蔵材とよりなり、リーン雰囲気中でNO_xを吸蔵し、吸蔵されたNO_xをストイキ〜リッチ雰囲気中で放出して還元剤により還元する排ガス浄化用触媒であって、前記NO_x吸蔵材には少なくともアルカリ金属を含み、前記担体基材は実質的に珪素元素(Si)を含まない低熱膨張材料であることにある。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明者らは、特開平6-31139号公報などに開示された触媒が耐久性に乏しい原因を探るべく鋭意研究した結果、担体基材として一般に用いられているコーディエライトとNO_x吸蔵材としてのアルカリ金属との間に反応が生じているらしく、それによってアルカリ金属のNO_x吸蔵機能が低下することが

発見された。

【0012】つまりアルカリ金属はアルミナなどのコート層内を移動しやすいと同時に、Siとの反応性も高い。そのためアルカリ金属は高温時にコート層内を移動して担体基材に到達し、そこでコーディエライト中のSiと反応して複合酸化物であるシリケートを形成すると考えられる。このシリケートは安定な化合物であるため、シリケートとなったアルカリ金属にはもはやNO_xを吸蔵する能力はなく、NO_x浄化性能が低下するのである。

【0013】そこで本発明の排ガス浄化用触媒では、担体基材を実質的に珪素元素(Si)を含まない材料から形成している。これにより高温時にアルカリ金属が担体基材と反応するのが防止され、NO_x浄化性能の耐久性が向上する。また同時に担体基材を低熱膨張材料とすることにより、高温時の膨張を抑制することができコート層との間の熱膨張率の差が小さいので熱応力の発生が抑制されるので、耐久性が一層向上する。

【0014】このような担体基材の材質としては、α-アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、チタン酸アルミニウム、ステンレス鋼、Fe-Al-Cr合金などが例示される。担体基材の形状にはとくに制限が無く、ハニカム形状、ペレット形状など従来と同様の形状とすることができる。コート層の材質としては、触媒貴金属及びNO_x吸蔵材を高分散状態で担持可能なもので、かつSiを含まないものが望ましく、γ-アルミナ、ジルコニア、チタニアなどが例示される。中でも比表面積が大きいγ-アルミナが特に好ましい。

【0015】NO_x吸蔵材には少なくともアルカリ金属が含まれている。このアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。なかでもNO_x吸蔵能が高いカリウム、セシウムが好ましい。リチウムやナトリウムはNO_x吸蔵能が低いが、カリウム、セシウムを併用すればこの欠点を回避することができる。さらに、セシウムは高温域で飛散し易いので、カリウムが特に好ましい。

【0016】アルカリ金属以外のNO_x吸蔵材としては、バリウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属、イットリウム、セリウム、ランタン、プ*40

*ラセオジムなどの希土類元素を必要に応じて用いることができる。NO_x吸蔵材の担持量としては、コート層1モルに対して0.05~10モルの範囲とすることが望ましい。0.05モル未満ではNO_x吸蔵能の発現が困難であり、10モルを超えて担持すると耐熱性が低下するようになる。

【0017】触媒貴金属としては、Pt、Rh、パラジウム(Pd)、銀(Ag)、金(Au)、イリジウム(Ir)などが例示される。この触媒貴金属の含有量又は担持量は、触媒貴金属がコート層に対し0.01~20重量%の範囲で任意に選択することができる。触媒貴金属の含有量又は担持量が0.01重量%より少ないとNO_x浄化性能が低下して実用的ではなく、20重量%より多く担持してもNO_x浄化性能が飽和するとともにコストの高騰を招く。特に望ましい担持量は、0.05~10重量%である。

【0018】還元剤としては、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び水素(H₂)などを用いることができる。本発明の排ガス浄化用触媒を製造するには、先ず担体基材にコート層を形成し、次いでNO_x吸蔵材及び触媒貴金属を担持する。あるいはγ-アルミナなどに先ずNO_x吸蔵材と触媒貴金属を担持しておき、それを担体基材にコートしてもよい。担持法としては含浸法、吸着法、スラリー混合法など従来と同様とすることができる。

【0019】

【実施例】以下、試験例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(試験例) 組成がMg, Al, Si, O₂のコーディエライト粉末を用意し、それに濃度1重量%の硝酸カリウム水溶液を含浸した。そして大気中において500℃で3時間焼成後、表1のリーン組成の酸化性ガスと800℃で4分間接触させ、表1のリッチ組成の還元性ガスと800℃で1分間接触させる熱処理を交互に5時間行って、カリウムを3重量%含有する試料Kを調製した。また硝酸カリウム水溶液を含浸しないコーディエライト粉末のみも同様に処理して試料Sを調製した。それぞれの試料についてX線回折実験を行い、結果を表2に示す。

【0020】

【表1】

	NO	C ₃ H ₈	CO/H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リッチ	1530ppm	1890ppmC	0.92%	0.16%	7.83%	3%	残部
リーン	1450ppm	1770ppmC	0.08%	6.09%	7.43%	3%	残部

【0021】

【表2】

	コーディエライト			
	(004) 面		(264) 面	
	試料S	試料K	試料S	試料K
2θ (deg)	45.000	44.930	63.985	63.780
Hw (deg)	0.215	0.320	0.450	0.485
S/N	15.3	5.0	25.1	10.0

表2から、試料Kは試料Sより2θが低下し、カリウムの存在により格子定数が増加していることがわかる。これは、カリウムがマグネシウムと置換してコーディエライト中に固溶していることを示している。

【0022】また試料Kは試料SよりHw（半値幅）が広がっているが、これは結晶構造が歪んだことを示しており、カリウムがコーディエライト中に固溶していることを示している。そして試料Kは試料SよりS/Nが小さくなっている。これはカリウムとコーディエライトの一部が反応し、非晶質化していることに起因している。

【0023】さらに、図示はしないが試料KのX線回折チャートには試料Sには存在しないピークが存在している。このピークはK-Si-O化合物と考えられる。すなわち上記の試験例より、カリウムがコーディエライトと反応してコーディエライト中に固溶することが明らかである。また、コーディエライトに代えてアルミナ及びマグネシアを用いて同様の試験を行ったが、コーディエライトほどの反応は認められなかった。したがってカリウムとコーディエライトとの反応は、コーディエライト中にSiが存在することによるものと考えられる。

【0024】（実施例1）

＜触媒の調製＞γ-アルミナ粉末100重量部と、アルミナゾル（アルミナ10重量%）70重量部と、40重*

*重%硝酸アルミニウム水溶液15重量部、及び水30重量部を混合し、コーティング用スラリーを調製した。

【0025】次にFe-Al-Cr合金製のハニカム形状のメタル担体基材を用意し、上記スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、乾燥し600℃で1時間焼成してアルミナコート層を形成して担体を調製した。コート量はメタル担体基材の体積1リットル当たり120gである。この担体をジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、250℃で乾燥してPtを担持した。次いで硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、同様にしてRhを担持した。Pt及びRhの担持量は、それぞれ担体1リットル当たり2g及び0.1gである。

【0026】次に所定濃度の硝酸カリウム水溶液を用意し、上記のPt-Rh担持担体を浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払って乾燥後、600℃で1時間焼成して本実施例の排ガス浄化用触媒を調製した。カリウムの担持量は、担体1リットル当たり0.3molである。

＜耐久試験＞得られた排ガス浄化用触媒をモデルガス耐久装置に装着し、入ガス温度700℃、空間速度10万hr⁻¹の条件で、表1に示すリーンモデルガス（空燃比A/F=2.3）を1分間、リッチモデルガス（空燃比A/F=1.2）を4分間交互に5時間流す熱処理を行った。

【0027】熱処理前の触媒と、熱処理後の触媒をそれぞれ評価装置に配置し、ガス流量30リットル/分に表3に示すストイキ雰囲気とリーン雰囲気のガスを2分間ずつ交互に流して、入りガス温度が500℃のときのNO_x浄化率を測定した。結果を表4に示す。なお、NO_x浄化率は次式により算出した。

【0028】NO_x浄化率(%) = 100 × (入ガスNO_x量 - 出ガスNO_x量) / 入ガスNO_x量

【0029】

【表3】

	NO	C ₃ H ₈	CO/H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
ストイキ	Oppm	2130ppmC	0.97%	0.25%	10%	3%	残部
リーン	560ppm	3450ppmC	0.17%	7.68%	10%	3%	残部

また熱処理温度を900℃としたこと以外は上記と同様にして耐久試験を行った。そして熱処理前の触媒と、700℃及び900℃で熱処理された触媒中に含まれるカリウムの量を発光分光分析により求め、アルミナに対する重量%を表5に示す。

【0030】（実施例2）硝酸カリウム水溶液に代えて硝酸セシウム水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様

にして触媒を調製し、同様にNO_x浄化率とセシウム量を測定した。結果を表4及び表5に示す。

（比較例1）メタル担体基材に代えてコーディエライト製の担体基材を用いたこと以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、同様にNO_x浄化率とカリウム量を測定した。結果を表4及び表5に示す。なお、カリウム量はコート層中とコーディエライト基材中とに分けて測定し

た。

【0031】（比較例2）メタル担体基材に代えてコーディエライト製の担体基材を用いたこと、及び硝酸カリウム水溶液に代えて硝酸セシウム水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、同様にNO_x浄化率とセシウム量を測定した。結果を表4及び表5に*

*示す。なお、セシウム量はコート層中とコーディエライト基材中とに分けて測定した。

【0032】（評価）

【0033】

【表4】

	担体基材材質	NO _x 浄化率 (%)	
		初期	700℃熱処理後
実施例1	メタル metal	40	35
実施例2	メタル metal	23	20
比較例1	コーディエライト	33	18
比較例2	コーディエライト	26	8

【0034】

※20※【表5】

	測定箇所	K又はCsの定量値 (重量%)		
		初期	700℃熱処理後	900℃熱処理後
実施例1	コート層	5.8	4.8	4.8
実施例2	コート層	16.2	10.8	9.6
比較例1	コート層	2.7	2.6	1.0
	担体基材	3.0	3.2	3.9
比較例2	コート層	12.5	6.1	3.5
	担体基材	4.3	6.2	9.5

表4より、実施例では熱処理後のNO_x浄化率の低下度合いが比較例に比べて小さく、メタル担体基材の方がコーディエライト担体基材に比べて耐久性に優れていることが明らかである。

【0035】一方表5の結果より、比較例では熱処理によって担体基材中のK又はCsの量が増加し、コート層中のK又はCs量は熱処理温度が高くなるにつれて増大している。しかし実施例では、コート層中のK又はCs量は熱処理によって減少しているものの、700℃と900℃では差がほとんどない。つまり比較例では、K又はCsがコート層中から担体基材であるコーディエライトへ移行し、コート層中の含有量が減少するために熱処理後のNO_x浄化率の低下が著しくなったものと認めら

れる。またコーディエライト中のK又はCsは、NO_xの浄化には寄与していないものと考えられる。しかし実施例では、コート層中に存在するK又はCsの量は熱処理後も比較例に比べて高い。このため高いNO_x浄化率が維持されていると考えられる。

【0036】なお表5より、熱処理後の残存度合いはKの方がCsより大きい。これはCsの方が熱処理時に多く飛散したことによるものと考えられ、Kを用いる方が好ましいことが明らかである。

【0037】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、リーンバーンエンジンからの排ガスであってもNO_xを効率よく還元除去することができ、かつアルカリ

金属と担体基材との反応が生じないため耐熱性に優れ、* * 高いNO_x浄化性能を長期間維持することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ▲高▼橋 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 松岡 世里子

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 宏昌

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 村本 理恵美

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内